

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-128583

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

C04B 41/89
C04B 35/64
F27D 3/12

(21)Application number : 2000-320663

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 20.10.2000

(72)Inventor : TAKAHASHI NORIYUKI
IZUTSU YASUHISA
HOSHINO KAZUTOMO
UCHIDA TOMIHIRO

(54) TOOL FOR CALCINATING ELECTRONIC PART

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tool for calcinating an electronic part to remove a binder smoothly and to suppress a reaction between a zirconia surface layer and an electronic part, which is unable to be solved by a conventional performance adjustment of a surface layer by means of adjusting a grain size, with specifying a surface condition of the zirconia surface layer by a surface roughness (convexity and concave).

SOLUTION: The surface roughness of the zirconia surface layer of the tool for calcinating the electronic part, which is comprised of a substrate, an intermediate layer coated on the substrate surface and the zirconia surface layer formed on the intermediate layer, is made 10 to 40 μm being indicated as a center line mean value. Without forming the intermediate layer, the zirconia surface layer may be formed directly on the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.06.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2007-020350

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.07.2007

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-128583

(P2002-128583A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 41/89		C 0 4 B 41/89	A 4 K 0 5 5
35/64		F 2 7 D 3/12	S
F 2 7 D 3/12		C 0 4 B 35/64	J

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-320663(P2000-320663)

(22) 出願日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 高橋 憲之

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 井筒 靖久

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100086726

弁理士 森 浩之 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子部品焼成用治具

(57) 【要約】

【課題】 従来のジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具は、粗粒子ジルコニアと微粒子ジルコニアを使用して特性向上を図っているが、依然として不十分な点がある。

【解決手段】 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を生成した電子部品焼成用治具のジルコニア表面層の表面粗さを中心線平均値で表して10~40 μ mとする。中間層を形成せず、基材上に直接ジルコニア表面層を形成しても良い。ジルコニア表面層の表面状態を表面粗さ(凹凸)で特定することにより、従来の粒径による表面層の性能調節では解決できなかったバインダーの円滑な除去やジルコニア表面層と電子部品間の反応の抑制が達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心線平均値で10～40 μm であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項2】 ジルコニア表面層が、50～80重量%の100～200メッシュの粗粒骨材と、50～20重量%の平均粒径10 μm 以下の微粒ボンド相を含んで成る請求項1に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項3】 中間層が粗粒骨材と微粒ボンド相を含んで成り、該粗粒骨材の粗さがジルコニア表面層を構成する粗粒骨材の粗さ以上である請求項1又は2に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項4】 基材、及び該基材上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心線平均値で10～40 μm であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項5】 ジルコニア表面層が、50～80重量%の100～200メッシュの粗粒骨材と、50～20重量%の平均粒径10 μm 以下の微粒ボンド相を含んで成る請求項4に記載の電子部品焼成用治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いるセッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

【0002】

【従来技術】電子部品焼成用材料として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミックと反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したりワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点が発生する。通常はこれらの電子部品焼成用材料の基材として、アルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

【0003】例えばアルミナ-ムライト系材料は熱間強度が高く熱スポーリング性は良好であるが、電子部品ワークとの反応が起こり易く、この反応を防止するために、基材表面にジルコニアを被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生じる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。更にジルコニアは～1100℃近傍で単結晶から正方晶への変相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が剥離し易いという問題点

がある。なお未安定化ジルコニアを表面層として使用する場合は、相変態に伴う粉化が生じるという問題点もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来からジルコニア表面層のこれらの問題点を解決するために、粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアにより表面層を形成する手法が提案されている（例えば特公平8-13710号公報）。この手法は粗粒ジルコニアを使用することにより気孔が多く形成されて基材や中間層と表面層との間の熱膨張係数の差を緩和又は吸収して亀裂の発生やジルコニア表面層の剥離が防止できる。そして微粒ジルコニアを使用するとジルコニア表面層の焼結性が上昇して機械的強度が良好になる。この粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアにより表面層を形成する手法は高性能の電子部品焼成用治具を製造するための優れた方法であるが、焼成対象である電子部品の保護及び焼成の効率化という面からは必ずしも満足できる方法とは言えない。本発明は、粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアの併用が望ましい電子部品焼成用治具において焼成対象である電子部品の性能を損なうことなく、より良い効率で焼成を行える電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心線平均値で10～40 μm であることを特徴とする電子部品焼成用治具であり、ジルコニア表面層は、50～80重量%の100～200メッシュの粗粒骨材と、50～20重量%の平均粒径10 μm 以下の微粒ボンド相を含んでいることが望ましい。又本発明では中間層を設けず、基材上に直接ジルコニア表面層を形成しても良い。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。従来から電子部品、例えば積層チップコンデンサを焼成する場合には数百℃に加熱して添加されたバインダーを分解し脱バインダーする必要がある。そして本発明者らの検討により、この脱バインダーの際に電子部品焼成用治具の表面層の状態が分解したバインダーに起因するガス等の表面層からの剥離に大きく関与することが見出された。つまりこの脱バインダーを円滑に進行させるためには生成するガスの抜けを良好にする望ましく、そのためにはジルコニア表面層の表面を適度な粗さに維持することが必要になる。更に電子部品を1000℃を超える高温で焼成する場合に、ジルコニア表面層に接触して置かれる電子部品とジルコニア表面層が密着し過ぎると、両者間で望ましくない反応が生じてしまう。本発明者らはこの反応発生の抑制を検討し、該反応抑制もジルコニア表面層の表面を適度な粗さに維持することにより達成できることを見出した。

【0007】従って本発明は、所望割合の粗粒ジルコニア及び微粒ジルコニア等で構成したジルコニア表面層の表面粗さ（凹凸の程度）を特定し、より効率良く電子部品の焼成を実施できる電子部品焼成用治具を実現するものである。本発明に係わる電子部品焼成用治具の基材の材質は、従来と同様で良く、例えばアルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージュライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

【0008】この基材上に中間層を形成する場合、該中間層は1又は2以上の金属酸化物を高温焼成することにより得られる。この中間層を構成する金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）、酸化カルシウム（カルシア、 CaO ）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化ストロンチウム（ストロンチア、 SrO ）及びアルミナ・マグネシアスピネル複合酸化物（ $Al_2O_3 \cdot MgO$ 、以下「スピネル酸化物」ともいう）があり、これらを単独で、又は2種類以上を選択して使用する。具体的には、アルミナと他の金属酸化物を組み合わせることが望ましく、例えばアルミナ-スピネル酸化物やアルミナ-カルシア-イットリアの組合せにより優れた特性を有する中間層が得られる。

【0009】この中間層を構成する金属酸化物の粒径は特に限定されずランダムな粒径の金属酸化物で中間層を構成しても良いが、粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径30～500 μm の粗粒子と平均粒径0.1～10 μm の微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きい粗粒子金属酸化物により中間層中に空隙が形成され、ジルコニア表面層と中間層間、及び中間層と基材間の熱膨張係数の差を吸収し緩和することができ、急熱及び急冷を繰り返す熱サイクル環境下で使用しても、比較的長期間剥離することなく使用できる。中間層の厚さは特に限定されないが、微粒子金属酸化物のみで形成する場合は10～200 μm の厚さが好ましい。次いでこの中間層を高温焼成し、固相焼結又は部分的に熔融させて中間層を形成する。その焼成温度は実際に電子部品の焼成するより高い温度にして本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。通常の電子部品の焼成温度は1200～1400℃であるので、中間層焼成は1300～1600℃程度とすることが好ましい。なお中間層の焼成はジルコニア表面層を形成した後に該ジルコニア表面層の焼成と同時に進めても良く、それにより焼成工程の回数を減らすことができる。

【0010】このように形成される中間層上に、又は前記基材上に直接ジルコニア表面層を形成する。このジルコニア表面層は、塗布-熱分解法、スプレー法及びディップコート法等により形成できる。塗布-熱分解法は対応金属の硝酸塩等の金属塩水溶液を基材表面に塗布し熱

分解により対応する金属酸化物に変換し基材表面に被覆する方法である。スプレー法は所定の粒径の金属酸化物粒子を溶媒に懸濁させてこの溶媒を基材表面に噴射しかつ溶媒を飛散させて金属酸化物を基材表面に被覆する方法である。又ディップコート法は対応金属酸化物を溶解又は懸濁させた溶液に基材を浸して金属酸化物を含有する液層を基材表面に形成しかつ乾燥して溶媒を除去して金属酸化物層を形成する方法である。塗布-熱分解法及びディップコート法は生成する金属酸化物粒子の粒径を調節しにくく、所望の粒径分布の金属酸化物を含んで成ることが好ましい本発明のジルコニア表面層を形成する場合には、所定の粒径の金属酸化物粒子を直接噴霧するスプレー法によることが望ましい。

【0011】このジルコニア表面層は100～200メッシュの粗粒骨材（粗粒子ジルコニア）と、平均粒径10 μm 以下の微粒ボンド相（微粒子ジルコニア）を含んで成っていることが望ましい。このように粗粒子ジルコニアと微粒子ジルコニアを共存させると、気孔率の大きい粗粒子ジルコニアにより、ジルコニア表面層内に空隙が形成され、ジルコニア表面層と中間層との熱膨張係数の差をより完全に吸収し緩和でき、更に微粒子ジルコニアにより緻密で焼結性に優れた表面層が形成できる。ジルコニア表面層の材質として具体的には、未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア等が使用できるが、該ジルコニア表面層は電子部品と直接接触するため、該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア及びマグネシア等により部分安定化又は安定化させたジルコニア又はそれらの混合物を使用することが望ましい。ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度の上昇とともに、単斜晶系→（～1170℃）→正方晶系→（～2370℃）→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。

【0012】又本発明のジルコニア表面層は粗粒骨材と微粒ボンド相とから成っていても他の成分を含んでいても良いが、粗粒骨材と微粒ボンド相のみから成る場合は前者が50～80重量%、後者が50～20重量%とすることが好ましい。80重量%を超える粗粒骨材でジルコニア表面層を形成すると焼結性が悪くぼろつきが発生し易くなる。又粗粒骨材が50重量%未満、つまり微粒ボンド相が50重量%を超えると微粒ボンド相の焼結が進行し過ぎて基材との熱膨張の差を吸収又は緩和できず、基材に反りが生じたり、表面に亀裂が発生したりし易くなる。本発明では、前述した通り電子部品焼成時のバインダーから発生するガスの抜けを良好にしたりジルコニア表面層と電子部品間の反応を防止したりするために、このような材質から形成されるジルコニア表面層の粗さ（凹凸の程度）を中心線平均値（Ra）で表して10～40 μm とする。

この中心線平均値はJISB0601-1982に規定されている。

【0013】中心線平均値が10 μ m未満であると電子部品の焼成により生成するガスが抜け難くなり、更にジルコニア表面層と電子部品との接触面積が増大して両者間に反応が生じ易くなる。又中心線平均値が40 μ mを超えるとジルコニア表面層のぼろつきが生じ易くなり十分な強度を有するジルコニア表面層が得難くなる。この表面粗さはジルコニア表面層自体を構成する粗粒骨材や微粒ボンド相の粒径や組成により調節しても良いが、中間層を設ける場合は、中間層表面が所望の粗さ(凹凸)になるように中間層を調製し、その中間層表面にほぼ整合するようにジルコニア表面層を被覆形成するようにしても良く、これは中間層を粗粒骨材と微粒ボンド相とで構成し、該粗粒骨材の粗さがジルコニア表面層を構成する粗粒骨材の粗さ以上とすることで達成できる。ジルコニア表面層の粗さを上げるために粗粒骨材の割合や粒径を増大させるとジルコニア表面層がぼろついで粒子が脱落する恐れがある。これに対し前述の通り中間層に整合するようにジルコニア表面層を形成すると、ジルコニア表面層の材質や粒径を比較的自由に設定でき、従って該ジルコニア表面層の特性も用途等に合わせて決定できる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の電子部品焼成用治具の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0015】実施例1

基材として、シリカ成分が約10重量%までのアルミナライト基材を使用した。中間層としては、100メッシュのアルミナ粗粒骨材を70重量%及び平均粒径約3 μ mのアルミナ微粉を30重量%を準備した。これらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてにスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし、約100℃で乾燥した。得られた中間層の厚さは約100 μ mであった。

【0016】ジルコニア表面層の粗粒骨材として100メッシュのイトットリア(Y₂O₃)安定化ジルコニア骨材を70重量%、微粒ボンド相として平均粒径5 μ mのイトットリア安定化ジルコニア粉末を30重量%準備した。これらをボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてにスラリーとした。このスラリーを前記中間層表面にスプレーコートし、約100℃で乾燥した。ジルコニア表面層の厚さは約100 μ mであった。この2層コート積層体を1450℃で2時間保持し、電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さを表面粗さ計を用いて測定した。表面粗さはJISB0601-1982の中心線平均値(Ra)により測定した。その結果、表面粗さは25.3 μ mであった。次いでこの電子部品焼成用治具を1300℃までの急熱、及び室温までの急冷を繰り返して(50サイクル)、ぼろつきと表面亀裂の有無を調べた。その結果ぼろつき及び亀裂は生じ

なかった。その結果を表1に示す。

【0017】実施例2

ジルコニア表面層の粗粒骨材を200メッシュのイトットリア安定化ジルコニア骨材60重量%、微粒ボンド相を平均粒径3 μ mの未安定化ジルコニア粉末40重量%としたこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは16.2 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返しテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂は生じなかった。その結果を表1に示す。

【0018】実施例3

中間層の粗粒骨材を100メッシュのスピネル70重量%としたこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは23.3 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返しテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂は生じなかった。その結果を表1に示す。

【0019】実施例4

ジルコニア表面層の粗粒骨材を200メッシュのイトットリア安定化ジルコニア骨材50重量%、微粒ボンド相を平均粒径3 μ mのイトットリア安定化ジルコニア粉末50重量%とし、中間層の微粒ボンド相を平均粒径4 μ mのスピネル30重量%としたこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは13.7 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返しテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂は生じなかった。その結果を表1に示す。

【0020】実施例5

中間層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは12.5 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返しテストを行った結果、ぼろつき及び亀裂は生じなかった。その結果を表1に示す。

【0021】比較例1

ジルコニア表面層の粗粒骨材を60メッシュのイトットリア安定化ジルコニア骨材90重量%、微粒ボンド相を平均粒径5 μ mのイトットリア安定化ジルコニア粉末10重量%としたこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは43.1 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返しテストを行った結果、ジルコニア表面層にぼろつきが観察された。

【0022】比較例2

ジルコニア表面層の粗粒骨材を200メッシュのイトットリア安定化ジルコニア骨材40重量%、微粒ボンド相を平均粒径5 μ mの未安定化ジルコニア粉末60重量%、中間層を、平均粒径3 μ mのアルミナ100重量%の微粒ボンド相のみとしたこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。この電子部品焼成用治具の表面粗さは8.9 μ mであった。更に実施例1と同様にして繰り返

しテストを行った結果、ジルコニア表面層に亀裂が観察された。 *【0023】

*【表1】

実施例 No.	比較例 No.	表面層		中間層		面粗さ Ra (μm)	ぼろつき 亀裂の有無
		粗粒骨材	微粒ボンド相	粗粒骨材	微粒ボンド相		
1		Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 70 重量%、100 メッシュ	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 30 重量%、 5 μm	アルミナ 70 重量% 100 メッシュ	アルミナ 30 重量% 3 μm	25.3	無
2		Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 60 重量%、200 メッシュ	未安定化 ZrO ₂ 40 重量%、 3 μm	アルミナ 70 重量% 100 メッシュ	アルミナ 30 重量% 3 μm	16.2	無
3		Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 70 重量%、100 メッシュ	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 30 重量%、 5 μm	スピネル 70 重量% 100 メッシュ	アルミナ 30 重量% 3 μm	23.3	無
4		Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 50 重量%、200 メッシュ	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 50 重量%、 5 μm	アルミナ 70 重量% 100 メッシュ	スピネル 30 重量% 4 μm	13.7	無
5		Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 70 重量%、200 メッシュ	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 30 重量%、 5 μm	なし	なし	12.5	無
	1	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 90 重量%、60 メッシュ	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 10 重量%、 5 μm	アルミナ 70 重量% 100 メッシュ	アルミナ 30 重量% 3 μm	43.1	ぼろつき 有り
	2	Y ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ 40 重量%、200 メッシュ	未安定化 ZrO ₂ 60 重量%、 5 μm	なし	アルミナ 100 重量% 3 μm	8.9	亀裂発生

【0024】

【発明の効果】本発明は、基材、該基材表面に被覆された中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層の表面粗さが中心線平均値で10～40 μm であることを特徴とする電子部品焼成用治具（請求項1）である。本発明に係わる電子部品焼成用治具では、ジルコニア表面層の表面粗さが適度なレベルに維持されているため、電子部品焼成時のバインダーから発生するガスの抜けを良好にしかつジルコニア表面層と電子部品間の反応を抑制して効率良く電子部品の焼成を実施できる。

【0025】又ジルコニア表面層は、50～80重量%の100～200メッシュの粗粒骨材と、50～20重量%の平均粒径※

※10 μm 以下の微粒ボンド相を含んで成るように構成することが望ましく（請求項2）、これによりジルコニア表面層と中間層の熱膨張の差を吸収して反りや亀裂が発生することを防止できる。更に中間層が粗粒骨材と微粒ボンド相を含むように構成し、該粗粒骨材の粗さがジルコニア表面層を構成する粗粒骨材の粗さ以上であるようにしても良い（請求項3）。このようにするとジルコニア表面層の材質や粒径を比較的自由に設定でき、従って該ジルコニア表面層の特性も用途等に合わせて決定できる。又中間層を設けず基材表面に直接ジルコニア表面層を形成しても（請求項4及び5）ほぼ同等の効果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 星野 和友
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 内田 富大
福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属
鉱業株式会社TKR事業部技術開発部内
Fターム(参考) 4K055 HA02 HA27